

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320276

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C08F285/00  
 B01J 13/14  
 C08F 2/44  
 C09C 3/10  
 C09C 3/10  
 C09D 7/12  
 // C08F299/02  
 C08L 33/14

(21)Application number : 04-127249

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1992

(72)Inventor : MURAMOTO HISAICHI  
 OKADA HIDEZUMI  
 SAITO KOICHI  
 ISHII KEIZO  
 ISHIKURA SHINICHI

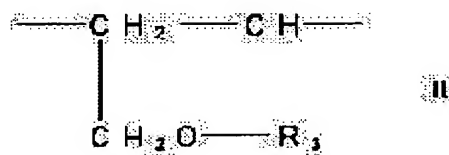
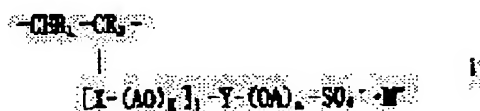
## (54) METHOD FOR MICROENCAPSULATING HYDROPHOBIC POWDER BY USING AMPHIPATHIC GRAFT POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a microencapsulated hydrophobic powder which does not impair the water resistance of coating film even when used for a coating composition, by heating a specified hydrophobic powder dispersion or irradiating it with light to polymerize a film-forming monomer.

CONSTITUTION: A hydrophobic powder dispersion paste is prepared from 100 pts. hydrophobic powder, 1-50 pts. amphipathic graft polymer having, e.g. repeating units containing a hydrophilic side chain, of formula I [wherein R1 and R2 are each H or CH3; A is 2-3C alkylene; X is -COO-, etc.; Y is a bonding group of formula II (wherein R3 is 6-25C alkyl or aryl), etc.; and M+ is an alkali metal cation, etc.] and repeating units containing a hydrophobic side chain, of formula III [wherein R10 is H or CH3; and Z is -COOR11 (wherein R11 is alkyl, aryl, etc.), etc.] and 5-300 pts. film-forming monomer, etc.

This paste is dispersed in an aqueous medium to provide a concentration of solid matter of 5-50%, and the obtained dispersion is heated or irradiated with light to polymerize the film-forming monomer present at the interface between the dispersed particles and the aqueous medium, thus giving a microencapsulated hydrophobic powder.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320276

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 285/00	MQX	7142-4J		
B 0 1 J 13/14				
C 0 8 F 2/44	MCP	7442-4J		
C 0 9 C 3/10	PBX	6904-4J		
		8317-4G		
			B 0 1 J 13/ 02	B

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-127249

(22)出願日 平成4年(1992)5月20日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 村本 壽市

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 岡田 英積

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 斉藤 宏一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法

(57)【要約】

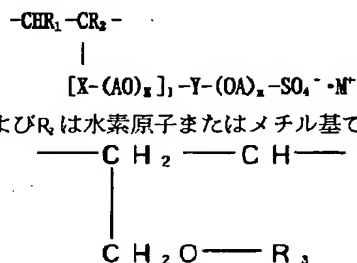
【構成】 疎水性粉体100重量部と両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と皮膜形成用モノマーもしくはブレポリマー5～300重量部とを含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはブレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

【効果】 耐水性に優れたカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体を得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①疎水性粉体100重量部と；

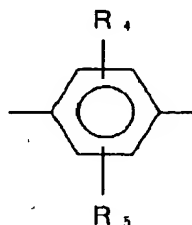
A)式

[式中、 $R_1$  および  $R_2$  は水素原子またはメチル基であり、 $A^*$ 

2  
 \* は炭素数2～3のアルキレン基であり、 $X$ は $-\text{COO}-$ または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、 $Y$ は以下の式(i)、(ii)または(iii)  
 【化1】

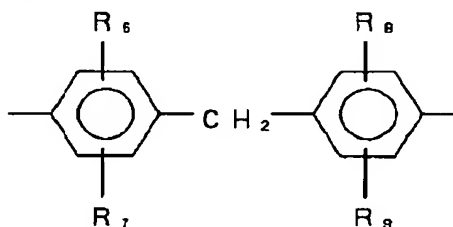
(i)

[式中、 $R_3$ は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



(ii)

[式中、 $R_4$ および $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

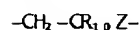
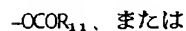


(iii)

[式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

のいずれかで示す構造を有する結合基であり、 $k$ は0～20の整数であり、 $l$ は0または1であり、 $m$ は5～30の整数であり、 $M$ はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。]で示す構造を有する、

B)式

[式中、 $R_{10}$ は水素原子またはメチル基であり、 $Z$ は式

[式中、 $R_{11}$ は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である]で示す構造を有する基である。]で示す構造を有する、疎水性側鎖を有す

る繰り返し単位20～70重量%と、

①その他の $\alpha,\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを有する、数平均分子量2,000～200,000の範囲の両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーもしくはブレポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；

②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはブレポリマーを重合させる工程；を包含する、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複合系高分子材料および塗料の分野においては、材料および塗膜の物理的特性の向上や機能性の付与を目的として、顔料などのような粉体状添加剤をポリマーを用いてマイクロカプセル化することが従来から広く行なわれてきた。

【0003】例えば、防カビ剤または防汚剤のような塗料添加剤をマイクロカプセル化することにより防カビ剤または防汚剤に徐放機能が付与されるので、これらのカプセルを含有する機能性塗料の有効期間は著しく延長される。また、例えば、カプセル化された顔料は塗料中における分散性が良好なので、塗料の貯蔵安定性のみならず塗膜の光沢や物理的強度の向上にも大きく寄与する。

【0004】これまで粉体をマイクロカプセル化する技術分野では、研究対象となる粉体は表面極性の高い(すなわち表面親水性の高い)金属酸化物(例えば、 $TiO_2$ および $SiO_2$ )のような無機材料が主体を占めてきた。その理由は、モノマー重合によるカプセル化を行なう際には、モノマーおよび開始剤を静電的な相互作用により粉体の界面に吸着させる必要があるからである。このような先行技術は、長井勝利著、「重合法による無機微粒子のポリマーカプセル化」、高分子加工出版、第39巻、第1号、第17～22頁、(1990年)に詳しく述べられている。

【0005】したがって、モノマーを吸着させるのに有効な極性官能基を表面にあまり有しない疎水性の顔料または固体防汚剤をマイクロカプセル化するためには、このような手法は不都合である。

【0006】例えば、特開平2-163174号公報および米国特許4,766,051号公報では、疎水性の有機顔料をあらかじめ疎水性の分散樹脂中に分散させた分散ペーストを調

製し、その後、得られる分散ペーストをカプセル皮膜を形成するために必要なモノマーと共に水性媒体中に乳化分散する技術が述べられている。

【0007】これらの技術で用いる分散樹脂は疎水性なので水分散性に乏しい。したがって、疎水性顔料を水性媒体中に十分に均一に乳化分散させるためには、低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール等)のような親水性分散安定剤をさらに添加する必要がある。このような低分子量の親水性成分または強親水性樹脂を用いてマイクロカプセル化を行うと、強い親水性を有するカプセル皮膜が形成される。強い親水性のカプセル皮膜を有するマイクロカプセル化顔料を塗料組成物に用いた場合には、塗膜の耐水性が損なわれる等の欠点が生じる。

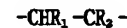
## 【0008】

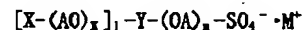
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体を得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、疎水性粉体100重量部と；

A)式

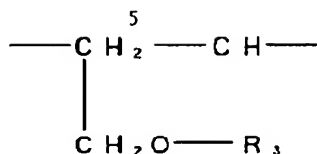


$$|$$


[式中、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子またはメチル基であり、Aは炭素数2～3のアルキレン基であり、 $X$ は $-COO-$ または $-CH_2O-$ であり、 $Y$ は以下の式(i)、(ii)または(iii)

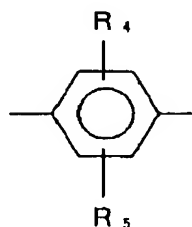
## 【0010】

【化2】



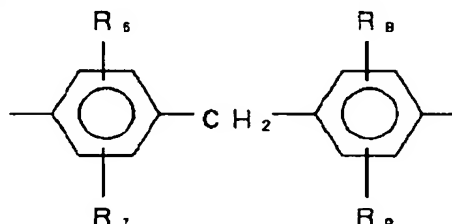
(i)

[式中、 $\text{R}_3$ は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



(ii)

[式中、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

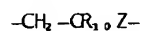


(iii)

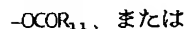
[式中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ および $\text{R}_9$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

【0011】のいずれかで示す構造を有する結合基であり、 $k$ は0～20の整数であり、 $l$ は0または1であり、 $m$ は5～30の整数であり、 $M$ はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。]で示す構造を有する、親水性側鎖を有する繰り返し単位80～30重量%と、

B)式



[式中、 $\text{R}_{10}$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{Z}$ は式



[式中、 $\text{R}_{11}$ は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である]で示す構造を有する基である。]で示す構造を有する、疎水性側鎖を有す

繰り返し単位20～70重量%と、C)その他の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを数平均分子量2,000～200,000の範囲の両親媒性ポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性分散液を調製する工程；

②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供するものであり、そのことにより、上記目的が達成される。

【0012】本発明の製造方法によって得られるマイクロカプセル径は、芯物質である疎水性粉体径およびそれを被覆するのに用いるポリマー量によって種々異なるが、概して平均粒径0.05～20 $\mu\text{m}$ の範囲である。

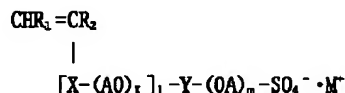
【0013】本発明に用いる疎水性粉体には、塗料組成物に含有させる全ての疎水性かつ難溶性粉体が挙げられる。これらには、例えば、無機および有機顔料、または塗膜に種々の機能を付与する防汚剤および防カビ剤のような添加剤が挙げられる。具体的には、カーボンブラックおよびクロムイエロー(黄鉛)のような無機顔料、フタロシアニン金属塩(フタロシアニンブルーなど)、不溶性アゾ顔料(ファストエローなど)、染色レーキ(ファナールレーキなど)、イソインドリノン、ベリノン、ペ

7

リレン、キナクリドンおよびジオキサジンバイオレット等のような有機顔料、2-ピリジンチオール-1-オキサイドの金属塩(Zn、Mg、Cu、Fe、Hg、AgおよびPb等の金属塩)、2-メチルチオ-4-*t*-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-5-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-3(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩のような有機固体防汚剤が挙げられる。

【0014】ノニオン性およびアニオン性の親水性を示す本発明に用いる両親媒性グラフトポリマーは、親水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(b)と必要に応じてその他のエチレン性不飽和モノマー(c)とをラジカル重合することにより調製される。

【0015】(a)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる親水性部分有するエチレン性不飽和モノマーは、式



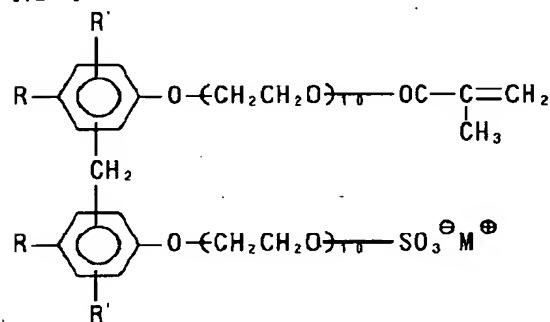
【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、A、X、Y、k、l、mおよびM<sup>+</sup>は上記と同意義である。】で示す構造を有する化合物である。

【0016】このようなモノマーは市販されている。

【0017】例えば、式

【0018】

【化3】

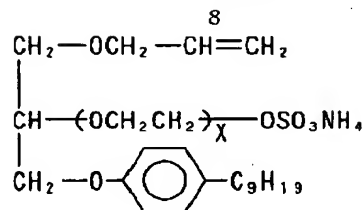


【0019】【式中、Rは水素原子または炭素数1~25のアルキル基であり、R'は炭素数1~25のアルキル基、ベンジル基またはスチリル基であり、M<sup>+</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>またはNa<sup>+</sup>である。】で示す構造を有するモノマーは、日本乳化剤社より「RA-1022」(M=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、または「RA-1024」(M=Na<sup>+</sup>)の商品名で市販されている。

【0020】また、式

【0021】

【化4】

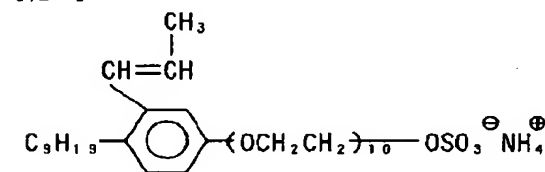


【0022】【式中、xは約10または約30である。】で示す構造を有するモノマーは旭電化工業社より「アデカリアソープSE-10N」(x=10)、または「アデカリアソープSE-30N」(x=30)の商品名で市販されている。

【0023】また、式

【0024】

【化5】



20 【0025】で示す構造を有するモノマーは第一工業製薬社より「アクアロンHS-10」の商品名で市販されている。

【0026】(b)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマーは、式

CH<sub>2</sub>=CR<sub>2</sub>・Z

【式中、R<sub>2</sub>およびZは上記と同意義である。】で示す構造を有するモノマーである。

30 【0027】このようなモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンおよびビニルナフタレン等が挙げられる。

40 【0028】(c)両親媒性グラフトポリマーを調製するために必要に応じて用いるその他のエチレン性不飽和モノマーは上記のエチレン性不飽和モノマー(a)および(b)と共重合可能なモノマーであれば特に限定されないが、

親水性官能基を有するモノマーであることが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル-N-メタクリロキシ-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタ



ン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニル-ピリジニウム-ベ  
 タイン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン  
 酸、グリシジルメタアクリレート、酢酸ビニルおよびジ  
 アセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0029】モノマー(a)と(b)と(c)とは、(a)+(b)+(c)  
 ≒100重量%とした場合に、好ましくは80~30/20~70/0  
 ~10重量%、さらに好ましくは70~40/30~60/0~5重  
 量%の割合で共重合させる。共重合させる割合が上記の  
 範囲を逸脱すると重合後のポリマーの両親媒性が乏しく  
 なり、本発明の目的に合わなくなる。重合法には溶液重  
 合のような通常のラジカル重合反応を用いることができ  
 る。分子量は、2,000~200,000の範囲となるように調節  
 することが好ましい。

【0030】例えば、モノマー(a)、(b)および必要に応  
 じて(c)の混合液を、ラジカル重合開始剤と共に反応に  
 適する温度(20~200°C、好ましくは60~150°C)に加熱し  
 た媒体中に滴下することにより本発明に用いる両親媒性  
 グラフトポリマーが得られる。このような方法は当該技  
 術分野で周知である。

【0031】上記のような親水性部分を有するエチレン  
 性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性  
 不飽和モノマー(b)とを共重合させることにより、得ら  
 れるポリマーに両親媒性が付与される。本発明で用いる  
 両親媒性ポリマーは親水性部分を主鎖に、疎水性部分を  
 側鎖として有する。したがって、水中において疎水性粉  
 体表面に強く吸着する主鎖、および粉体表面よりバルク  
 水相へ向けて溶媒和可能な側鎖を同一分子中に有するこ  
 ととなるので、疎水性粉体の水性媒体中への分散化が容  
 易になる。また、このポリマーは親水性側鎖の末端にス  
 ルホン酸塩を有する。スルホン酸およびその塩は水中で  
 は強電解質なので、両親媒性ポリマーの側鎖末端にこの  
 ような基を位置させることで粉体表面に強い負電荷が付  
 与される。そのことにより粒子間に電荷反発力の効果が  
 生じ、凝集防止に著しい効果が生じる。その結果、この  
 ポリマーを用いると疎水性粉体は水性媒体中に良好に分  
 散される。

【0032】本発明では、疎水性粉体分散樹脂の代わり  
 に上記の両親媒性グラフトポリマーを用いること、そし  
 て低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリ  
 ビニルアルコール等)のような親水性分散安定剤を用い  
 ないこと以外は従来法と実質的に同様にしてマイクロカ  
 プセル化を行う。まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎  
 水性粉体(芯物質)および両親媒性グラフトポリマーと共  
 に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製す  
 る。その際に、疎水性粉体100重量部に対して、両親媒  
 性グラフトポリマー1~50重量部、好ましくは3~30重  
 量部、カプセル皮膜形成モノマーもしくはプレポリマー  
 5~300重量部、好ましくは10~100重量部、および油溶  
 性開始剤(例えば、ラウリルパーオキシド)もしくは重合  
 触媒を適量添加する。

【0033】について、得られるペーストを水性媒体中に  
 分散させる。その際に、水性媒体を固形分濃度5~50%  
 になる様に疎水性粉体分散ペーストを分散させることが  
 好ましい。分散に際しては通常の分散機、乳化機を粒度  
 調整など目的に応じて使用することができる。

【0034】カプセル皮膜形成法は、芯となる物質(こ  
 こでは疎水性粉体)の特性や合成カプセルの使用法に合  
 わせて随意に選択できる。本発明で用いるのに特に好ま  
 しいカプセル皮膜形成法は界面重合法およびin-Situ重  
 合法である。

【0035】マイクロカプセル化を界面重合法で行う場  
 合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体お  
 よび両親媒性グラフトポリマーと共に混合することによ  
 り疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られ  
 るペーストを水性媒体中に分散させた後に、ポリアミン  
 またはポリオールのような親水性の架橋剤を滴下する。  
 そして、重合温度(一般に20~90°C)に加熱することによ  
 りカプセル皮膜を形成させる。

【0036】界面重合法で用いるのに好ましいカプセル  
 皮膜形成モノマーには、テトラメチレンジイソシアネー  
 ト、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン  
 ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェ  
 ニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリ  
 フェニルイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネ  
 ートのようなポリイソシアネート、およびセバシン酸ク  
 ロリド、アゼライン酸クロリド、アジピン酸クロリド、  
 テレフタル酸クロリドおよびコハク酸クロリドのような  
 多塩基酸の塩化物が挙げられる。

【0037】カプセル皮膜形成モノマーとしてポリイソ  
 シアネートを用いる場合は、水溶性架橋剤にはエチレン  
 ジアミン、プロピレン-1,3-ジアミン、テトラメチレン  
 ジアミン、ペンタメチレンジアミン、ジエチレントリア  
 ミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,5-ジアミノナフ  
 タレン、1,3,5-トリアミノベンゼンのようなポリアミ  
 ン、またはエチレングリコール、プロピレングリコー  
 ル、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレン  
 グリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジ  
 オール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコ  
 ール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパ  
 ン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットのような  
 ポリオールを用いる。水溶性架橋剤としてポリアミ  
 ンを用いる場合はポリウレタ樹脂のカプセル皮膜が得られ  
 る、水溶性架橋剤としてポリオールを用いる場合はポリ  
 ウレタ樹脂のカプセル皮膜が得られる。

【0038】カプセル皮膜形成モノマーとして酸クロリ  
 ドを用いる場合は、水溶性架橋剤には上記ポリアミンを  
 用いる。この場合はナイロン(ポリアミド樹脂)のカプ  
 セル皮膜が得られる。この場合に、反応温度条件として  
 は20~70°Cが特に好適である。

【0039】マイクロカプセル化をin-Situ重合法で行

う場合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体、両親媒性グラフトポリマーおよび必要に応じて用いる油性重合開始剤と共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペーストを、必要に応じて水性重合開始剤を含有する水性媒体中に分散させる。そして、重合温度(一般に40~90°C)に加熱、または紫外線照射することによりカプセル皮膜を形成させる。水性重合開始剤を用いる場合はディスペーション形成後、反応温度にて開始剤水溶液を滴下する方法が好ましい。また、この際に、カプセル化効率を向上させるため、反応前にc.m.c.(臨界ミセル濃度)以下の濃度条件で少量の界面活性剤を添加するなど公知の手法を適宜利用しうる。

【0040】in-Situ重合法で用いるのに好ましいカプセル皮膜形成モノマーには以下に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物が挙げられる。

【0041】(I)分子内に1個の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有するもの：

【0042】1)カルボキシル基含有単量体

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等；

【0043】2)ヒドロキシル基含有単量体

例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコール等；

【0044】3)含窒素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等；

【0045】4)重合性アミド

例えば、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド等；

【0046】5)重合性ニトリル

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等；

【0047】6)アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等；

【0048】7)重合性芳香族化合物

例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\epsilon$ -ブチルスチレン等；

【0049】8) $\alpha$ -オレフィン

例えば、エチレン、プロピレン等；

【0050】9)ビニル化合物

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等；

【0051】(II)分子内に2個以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有するもの：

【0052】10)ジエン化合物

例えば、ブタジエン、イソプレン等；

【0053】11)多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステルまたは2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物

例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングリコールジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングリコールジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等；およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0054】好ましい重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、 $\epsilon$ -ブチル- $\gamma$ -オキシド、ラウロイルパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシドのような有機過酸化物；アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル)バレロニトリルおよびアゾビス(2-アミノプロパン)ヒドロクロリドのような有機アゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過酸化水素のような無機水溶性ラジカル開始剤；レドックス系開始剤などが挙げられる。

【0055】本発明に用いる他のカプセル皮膜形成法には、ポリイソシアネートの一部加水分解(一部アミン化)反応に基づくポリウレタ形成法が挙げられる。まず、上述のポリイソシアネート群から選ばれる少なくとも一種のポリイソシアネートを疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペースト

を水性媒体中に分散させた後に、50〜90℃に加熱してイソシアネート基の一部を水により加水分解する。そのことにより重合反応が進行し、ポリウレアのカプセル皮膜が形成される。

【0056】また、メラミンホルムアルデヒドブレポリマーの自己縮合反応を用いてカプセル皮膜を形成させることもできる。この場合はカプセル皮膜形成モノマーにメラミンホルムアルデヒドブレポリマー(メチロール基の一部がアルコールによりエーテル化されているブレポリマーで代表的なものに部分的ブチル化メラミン樹脂がある)を用いる。まず、部分的にブチル化されたメラミン樹脂(50〜90%のメチロール基がブチルアルコールによりエーテル化されているものが好ましい。)を疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。次いで、得られるペーストを水性媒体中に分散させた後に、クエン酸のような弱酸を添加することによりpHを弱酸性域(pH3〜6が好ましい)に調節する。そして、好ましくは40〜70℃の温度範囲に加熱することでメチロール基間の自己縮合反応に基づくメラミンホルムアルデヒド樹脂のカプセル皮膜が形成される。

【0057】粉体のカプセル化にあたり、上述の両親媒性グラフト高分子を用いると、疎水性粉体への吸着性と水媒体への分散性の両方の性能が十分に発揮される。その結果、カプセル形成時の安定性および樹脂被覆性が向上する。また、疎水性粉体分散ペーストを水性媒体中に分散させる際に親水性分散安定剤を添加する必要がないので、耐水性に優れたカプセル皮膜が形成される。

【0058】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されない。特に断らない限り、配合量を示す「部」は重量基準である。

【0059】

【調製例1】両親媒性グラフトポリマー(1)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1022(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0(化薬アクゾ製の $\epsilon$ -ブチルパーオクトエート)のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0060】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ

マーの数平均分子量はGPC測定により4,300であった。

【0061】

【調製例2】両親媒性グラフトポリマー(2)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル111部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1024(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)267部およびスチレンモノマー160部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(6部のカヤエステル0と252部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0062】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定により4,000であった。

【0063】

【調製例3】両親媒性グラフトポリマー(3)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、133部のRA-1022、TBAS(日東化学製の $\epsilon$ -ブチルアクリルアミドスルホン酸)のN,N-ジメチルエタノールアミン中和物5部およびスチレン260部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(4.2部のカヤエステル0と262部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0064】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定7,000であった。

【0065】

【調製例4】両親媒性グラフトポリマー(4)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、アクアロンHS-10(第一工業製薬製のノニオンアニオン性マクロモノマー)320部およびスチレンモノマー80部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(2部のカヤエステル0と260部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0066】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ

マーの数平均分子量はGPC測定10,000であった。

【0067】

【調製例5】両親媒性グラフトポリマー(5)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてキシレン135部を仕込んだ。反応に適する温度(125°C)まで加熱した後、アデカリアソープSE-30N(旭電化工業製のノニオンアニオン性マクロモノマー)120部およびスチレンモノマー280部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のキシレン溶液(2部のカヤエステル0と262部のキシレンとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130°Cで1時間攪拌を続けた。

【0068】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定8,000であった。

【0069】

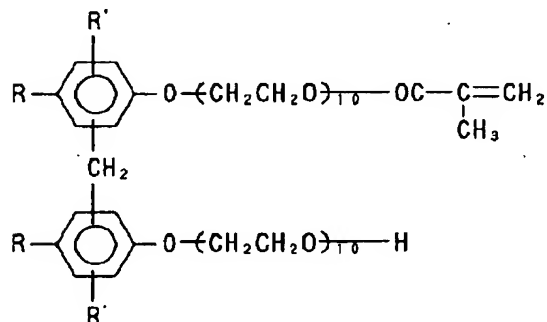
【参考例1】攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125°C)まで加熱した後、RA-951(日本乳化剤製のノニオン性マクロモノマー；以下に構造式を示す)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130°Cで1時間攪拌を続けた。

【0070】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定4,300であった。

【0071】

【化6】

RA-951



【0072】

【実施例1】疎水性粉体分散ベースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(1)(調製例1)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オ

キサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで料分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0073】水性媒体への分散工程：分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鉄化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP(化業アクゾ製のラウロイルパーオキシド)をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は15時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0074】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、85°Cまで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0075】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.2ミクロンであった。

【0076】

【実施例2】疎水性粉体分散ベースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(2)(調製例2)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、無機顔料カーボンブラック70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別した分散ペーストを得た。

【0077】水性媒体への分散工程：分散ペースト110部に対し、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーとしてスーパーベッカミンL-117-60(大日本インキ化学製のブチル化メラミン樹脂)20部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0078】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%クエン酸水溶液でpH3.0に調整した後、40°Cで3時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0079】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂により粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は0.3ミクロンであった。

#### 【0080】

【実施例3】疎水性粉体分散ペースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(3)(調製例3)の樹脂溶液20部(樹脂固形物10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびN,N-ジメチルホルムアミド60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0081】水性媒体への分散工程：分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は20時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0082】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40°Cで3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0083】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.8ミクロンであった。

#### 【0084】

【実施例4】疎水性粉体分散ペースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(4)(調製例4)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉体状防汚剤2-ビリジンチオール-1-オキサイド70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0085】水性媒体への分散工程：分散ペースト110部に対し、セバシン酸クロリド15部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混

練した後、イオン交換水600部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0086】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、40°Cまで昇温した後、1,6-ヘキサメチレンジアミン10部を0.5時間かけて滴下し、さらに2時間界面重合反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0087】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.3ミクロンであった。

#### 【0088】

【実施例5】疎水性粉体分散ペースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料ファストエローC70部およびキシレン70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0089】水性媒体への分散工程：分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてトルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0090】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、70°Cで5時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0091】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.1ミクロンであった。

#### 【0092】

【実施例6】疎水性粉体分散ペースト調製工程：両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大

5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0093】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0094】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレングリコール10部を加えて40℃で3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0095】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.0ミクロンであった。

【0096】

【比較例1】粉体分散樹脂と乳化分散剤と併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:タマノール350(荒川化学製のロジン変性フェノール樹脂)10部、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0097】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、エマノーン3299(ノニオン性界面活性剤;花王社製のポリエチレングリコールジステアレート)およびイオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、30分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0098】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40℃で3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の20%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察す

ることで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は5.7ミクロンであった。

【0099】

【比較例2】粉体分散樹脂と乳化分散剤とを併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:JSR Butyl 065(日本合成ゴム製のイソブチレン-イソブレン共重合樹脂)の20%キシレン溶液100部、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0100】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、トルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、10%ポリビニルアルコール水溶液10部、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、60分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0101】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、70℃まで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の25%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は8.2ミクロンであった。

【0102】

【比較例3】ノニオン性グラフトポリマーを分散剤に用いた場合

疎水性粉体分散ペースト調製工程:参考例1の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0103】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鉄化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP(ラウロイルパーオキシド化薬アクソ製)をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。

【0104】乳化分散に際しては凝集物が多量に生じ、調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、5分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0105】反応工程：分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジェチレングリコール10部を加えて40℃で3時間界面重合させるスケジュールで反応を行ったが、反応開始後0.5時間で反応固形分がすべて凝集したため、途中で反応を中断した。

【0106】

【実施例7】実施例および比較例で調製したマイクロカプセル化粉体状添加剤を配合した塗料の評価  
アクリル-スチレン樹脂エマルジョン(固形分50%)100部に対して、実施例1～6および比較例1～2のカプセル化顔料もしくはカプセル化固体防汚剤または防カビ剤の凍結乾燥品10部を分散配合した塗料の貯蔵安定性および耐水性を評価した。結果を以下の表1に示す。

【0107】評価法

貯蔵安定性：20℃において放置し、沈降物が生じるまでの期間を測定した。

耐水性：固形分50%のエマルジョンである塗料を25ミル＊

＊のアブリケーターでガラス板上に塗布し、乾燥(40℃1日)させた塗膜をスポット状に水と接触させて15分間放置し、目視評価した。

【0108】

【表1】

	貯蔵安定性	耐水性
実施例1	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例2	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例3	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例4	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例5	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例6	3ヶ月異常なし	変化なし
比較例1	18日で沈降物確認	白化(一部溶解)
比較例2	25日で沈降物確認	白化

【0109】

【発明の効果】耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損わないマイクロカプセル化疎水性粉体が得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/10	P B Z	6904-4J		
C 0 9 D 7/12	P S J	7211-4J		
// C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4J		
C 0 8 L 33/14	L H T	7921-4J		

(72)発明者 石井 敬三  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内

(72)発明者 石倉 慎一  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

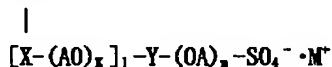
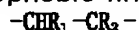
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

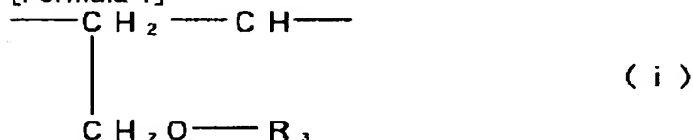
[Claim 1] \*\* Hydrophobic fine-particles 100 weight section;



A) Formula

the inside of [formula, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> -- a hydrogen atom or a methyl group -- it is -- A -- th alkylene machine of carbon numbers 2-3 -- it is -- X-COO- or -CH<sub>2</sub>O- it is -- the formula (i) of the following [ Y ], and (ii) -- or (iii) --

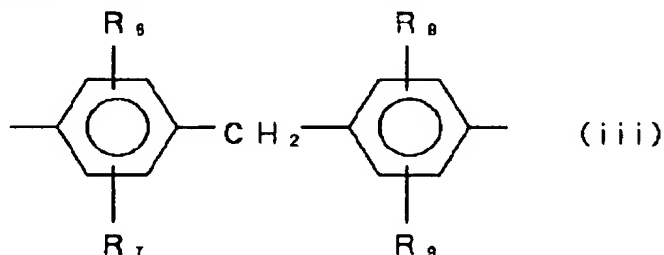
[Formula 1]



[式中、R<sub>3</sub>は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



It is the joint machine which has the structure shown depending on whether it is **\*\*\*\*\***,  $k$  is the integer of 0–20,  $l$  is 0 or 1,  $m$  is the integer of 5–30, and  $M^+$  is a proton, an ammonium cation, or an alkali-metal cation. ] 80 – 30 % of the weight of the repeat units which come out and have the shown structure and which have a hydrophilic side chain, and B formula- $CH_2-CR_{10}Z-[-R_{10}$  is a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and  $Z$  is base which has the structure shown by formula- $COOR_{11}-OCOR_{11}$  or  $-R_{11}$  [the inside of a formula and  $R_{11}$  are the alkyls, the aryls, the alkenyl, or aralkyl machines of carbon numbers 1–25]] Process which prepares the hydrophobic fine-particles variance paste containing the amphipatic property graft polymer 1 of the domain of number average molecular weight 2,000–200,000 which has 20 – 70 % of the weight of the repeat units which come out and have the shown structure, and which have a hydrophobic side chain, and 0 – 10 % of the weight of alpha of C others and the repeat units of beta-ethylene nature unsaturation monomer – 50 weight section, the monomer for; coat formation or the prepolymer 5 – 300 weight section, and;;

**\*\*** The technique of carrying out the microencapsulation of the hydrophobic fine particles which includes process; to which the polymerization of the monomer for coat formation or prepolymer which exists in the interface of a particulate material and an aqueous medium by optical heating or irradiating process; which distributes the hydrophobic fine-particles variance paste obtained in an aqueous medium so that it may become 5 – 50 % of the weight of solid-content concentration, and the dispersing element **\*\*** Obtained is carried out.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the technique of carrying out the microencapsulation of the hydrophobic fine particles.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of multicomputer system polymeric materials and coating, carrying out the microencapsulation of the fine-particles-like additives, such as a pigment, using a polymer for the purpose of the enhancement in the physical characteristic of a material and a paint film or grant of functionality has been widely performed from the former.

[0003] For example, since a gradual release function is given an antifungal agent or a stain proofing agent by carrying out the microencapsulation of an antifungal agent or a coating additive like a stain proofing agent, the life of functionality coating containing these capsules is extended remarkably. Moreover, for example, since the encapsulated pigment has the good dispersibility in coating, it is greatly contributed not only to the shelf life of coating but to the gloss of a paint film and the enhancement in a physical intensity.

[0004] In the technical field which carries out the microencapsulation of the fine particles, a charge [ like the high (that is, a surface hydrophilic property is high) metallic oxide (for example, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>) of a surface polarity ] of non-equipments whose fine particles used as a research object are has so far occupied the subject. in case the ground performs the encapsulation by the monomer polymerization, in order to form a capsule coat comparatively easily and efficiently -- a monomer and an initiator -- electrostatic -- it is because it is necessary to make it stick to the interface of fine particles according to a \*\*\*\* interaction Such advanced technology is described in detail in the Nagai victory work, "a polymer encapsulation of the non-subtlety grain by the polymerization method", macromolecule manipulation publication, the 39th volume, No. 11, the 17-22nd page, and (1990).

[0005] Therefore, such technique is inconvenient in order to carry out the microencapsulation of the hydrophobic pigment or solid-state stain proofing agent which seldom has a polar functional group effective in making a monomer adsorb on a front face.

[0006] For example, in JP,2-163174,A and U.S. JP,4,B, and the No. 766,051 official report, the distributed paste which distributed the hydrophobic organic pigment in the hydrophobic distributed resin beforehand is prepared, and the technique which carries out the emulsification variance of the distributed paste obtained into an aquosity medium with a monomer required in order to form a capsule coat is stated after that.

[0007] Since the distributed resin used with such techniques is hydrophobic, it is lacking in water dispersibility. Therefore, in order to carry out the emulsification variance of the hydrophobic pigment enough uniformly in an aquosity medium, it is necessary to add further the surfactant of low molecular weight, and a hydrophilic variance stabilizer like strong hydrophilic-property resins (for example, polyvinyl alcohol etc.). If a microencapsulation is performed using the hydrophilic component or strong hydrophilic-property resin of such low molecular weight, the capsule coat which has a strong hydrophilic property will be formed. When the microencapsulation pigment which has the capsule coat of a strong hydrophilic property is used for a coating constituent, the

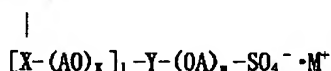
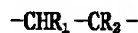
fault of the grade by which the durability of a paint film is spoiled arises.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the technique of carrying out the microencapsulation of the hydrophobic fine particles that this invention solves the above-mentioned conventional problem, and the microencapsulation hydrophobic fine particles which do not spoil the durability of a paint film even when it uses for a coating constituent, since the place made into the purpose has the capsule coat which is excellent in durability are obtained.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention is the hydrophobic fine-particles 100 weight section.;

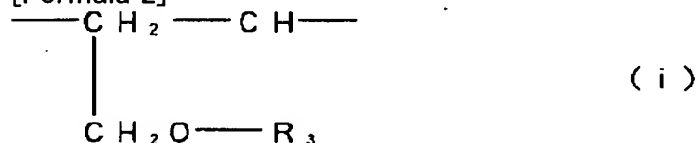


A) Formula

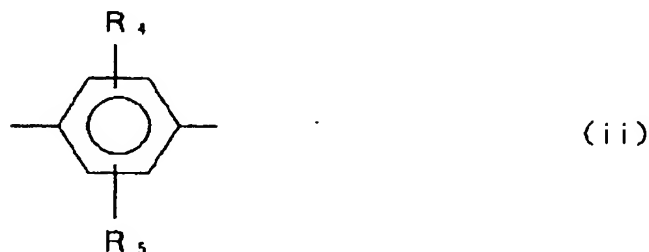
the inside of [formula, and R1 and R2 -- a hydrogen atom or a methyl group -- it is -- A -- the alkylene machine of carbon numbers 2-3 -- it is -- X -COO- or -CH2O- it is -- the formula (i) of the following [ Y ], and (ii) -- or (iii) --

[0010]

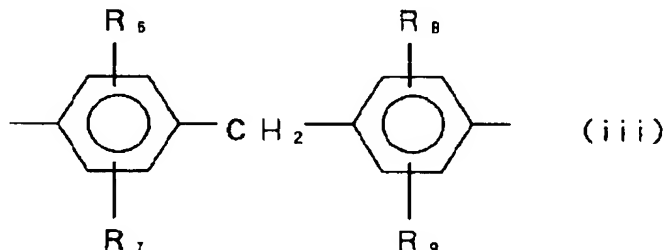
[Formula 2]



[式中、R<sub>3</sub>は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

[0011] It is the joint machine which has the structure shown depending on whether it is \*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*, k is the integer of 0-20, l is 0 or 1, m is the integer of 5-30, and M<sup>+</sup> is a proton, an

ammonium cation, or an alkali-metal cation.] 80 – 30 % of the weight of the repeat units which come out and have the shown structure and which have a hydrophilic side chain, and B formula-CH<sub>2</sub>-CR<sub>10</sub>Z-[-- R<sub>10</sub> is a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and Z is base which has the structure shown by formula-COOR<sub>11</sub>-OCOR<sub>11</sub> or -R<sub>11</sub> [the inside of a formula and R<sub>11</sub> are the alkyls, the aryls, the alkenyl, or aralkyl machines of carbon numbers 1-25]]

Process which prepares the hydrophobic fine-particles variance paste containing the amphipatic property graft polymer 1 of the domain of number average molecular weight 2,000-200,000 which has 20 – 70 % of the weight of the repeat units which come out and have the shown structure, and which have a hydrophobic side chain, and 0 – 10 % of the weight of alpha of C others and the repeat units of beta-ethylene nature unsaturation monomer – 50 weight section, the monomer for; coat formation or the prepolymer 5 – 300 weight section, and;

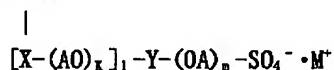
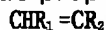
\*\* By optical heating or irradiating process; which distributes the hydrophobic fine-particles variance paste obtained in an aquosity medium so that it may become 5 – 50 % of the weight of solid-content concentration, and the dispersing element \*\* Obtained, the technique of carrying out the microencapsulation of the hydrophobic fine particles which include process; to which the polymerization of the monomer for coat formation or prepolymer which exists in the interface of a particulate material and an aquosity medium is carried out is offered, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0012] Although the diameter of a microcapsule obtained by the manufacture technique of this invention changes variously with amounts of polymers used for covering the diameter of hydrophobic fine particles and it which are the heart matter, it is the domain of 0.05-20 micrometers of mean particle diameters generally.

[0013] All the hydrophobic properties and poorly soluble fine particles in which a coating constituent is made to contain and it deals are mentioned to the hydrophobic fine particles used for this invention. The stain proofing agent which gives various functions to inorganic and an organic pigment, or a paint film, and an additive like an antifungal agent are mentioned to these. Specifically Carbon black and an inorganic pigment like a chrome yellow (chrome yellow), Phthalocyanine metal salts (copper phthalocyanine blue etc.), insoluble azo pigment (fast yellow etc.), Non [ toner-pigment, isoindolinone, and peri ], (\*\*\*\*\* rhe key etc.) Organic pigments, such as a perylene, a Quinacridone, and dioxazine violet, the metal salt (it Cus Zn and Mg --) of a 2-pyridine thiol-1-oxide Metal salts, such as Fe, Hg, Ag, and Pb, 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclobutylpropylamino-S-triazine, 2, 4, 5, 6-tetrapod \*\*\*\*\* isophthalonitrile, N, and N-dimethyl dichlorophenyl urea, 4 and 5 - dichloro-2-n-octyl-3 (2H) iso thiazolone -- An organic solid-state stain proofing agent like an N-(fluoro dichloro methylthio) phthalimide, N, and N'-dimethyl-N'-phenyl-(N-fluoro dichloro methylthio) sulfamide and 2-pyridine thiol-1-oxide zinc salt is mentioned.

[0014] The amphipatic property graft polymer used for this invention which shows Nonion nature and an anionic hydrophilic property is prepared by carrying out the radical polymerization of the other ethylene nature unsaturation monomers (c) if needed [ of having the ethylene nature unsaturation monomer (a) which has a hydrophilic fraction, and a hydrophobic fraction / the ethylene nature unsaturation monomer (b) and if needed ].

[0015] (a) The ethylene nature unsaturation monomer which is used in order to prepare an amphipatic property graft polymer and which carries out hydrophilic \*\*\*\*\* is a formula.

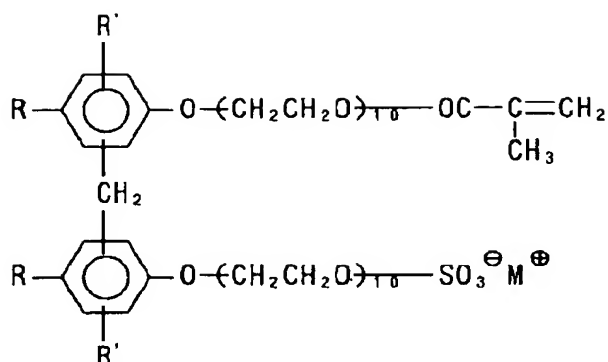


[-- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A, X, Y, k, l, m, and M<sup>+</sup> is the above and this meaning among a formula] It is the compound which comes out and has the shown structure.

[0016] The monomer which will come is marketed.

[0017] For example, a formula [0018]

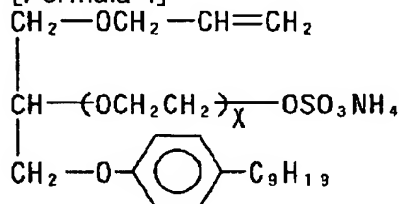
[Formula 3]



[0019] [— R is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–25 among a formula, R' is the alkyl group, the benzyl, or styryl machine of carbon numbers 1–25, and M+ is NH<sub>4</sub><sup>+</sup> or Na<sup>+</sup>] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed with the tradename of "RA-1022" (M=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) or "RA-1024" (M=Na<sup>+</sup>) from the Japanese emulsifier company.

[0020] Moreover, a formula [0021]

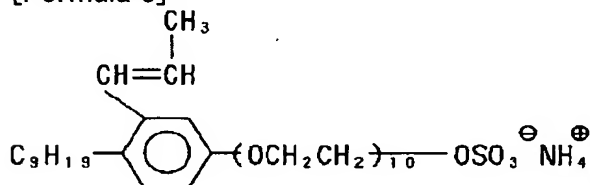
[Formula 4]



[0022] [— x is about 10 or about 30 among a formula] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed from Asahi Denka Kogyo K.K. with the tradename of "\*\*\*\*\* rear soap SE-10N" (x= 10) or "\*\*\*\*\* rear soap SE-30N" (x= 30).

[0023] Moreover, a formula [0024]

[Formula 5]



[0025] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed with the tradename of "Aqualon HS-10" from Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

[0026] (b) the ethylene nature unsaturation monomer which has the hydrophobic fraction used in order to prepare an amphipatic property graft polymer — formula CH<sub>2</sub>=CR<sub>10</sub>Z[— R<sub>10</sub> and Z are the above and this meaning among a formula] It is the monomer which comes out and has the shown structure.

[0027] As an example of such a monomer, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned.

[0028] (c) Although it will not be limited especially if the ethylene nature unsaturation monomers of the others used if needed are the above-mentioned ethylene nature unsaturation monomer (a), and (b) and the monomer which can be copolymerized in order to prepare an amphipatic property graft polymer, it is desirable that it is the monomer which has a hydrophilic functional group. Specifically An acrylic acid (meta), a maleic acid, an itaconic acid, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxy propyl (meta) acrylate, an acrylamide (meta), N-methylol (meta) acrylamide, acrylonitrile, acryloxy ethyl phosphate (meta), Dimethyl aminoethyl (meta) acrylate, a dimethylamino propyl (meta) acrylamide, N, N-dimethyl-N-meta-chestnut \*\*\*\*\*-N -(3-sulfo

propyl)- Ammonium \*\*\*\*\* <DP N=0006> \*\*, A 1-(3-sulfo propyl)-2-vinyl-pyridinium-betaine, a 2-acrylamide-isobutane sulfonic acid, glycidyl methacrylate, vinyl acetate, diacetone acrylamide, etc. are mentioned.

[0029] the case where a monomer (a), (b), and (c) consider as (a)+(b)+(c) =100 % of the weight -- desirable -- 80-30/70 / 0 - 10 % of the weight -- further -- desirable -- 70-40/60 / 0 - 5 % of the weight -- it comes out comparatively and copolymerization is carried out [ 30-60 ] [ 20-70 ] If it deviates from the domain of the above [ the rate which carries out copolymerization ], the amphipatic property of the polymer after a polymerization will become scarce, and will stop suiting the purpose of this invention. A usual radical polymerization reaction like solution polymerization can be used for a polymerization method. As for molecular weight, it is desirable to adjust so that it may become the domain of 2,000-200,000.

[0030] For example, the amphipatic property graft polymer which uses the mixed liquor of (c) for this invention by being dropped into the medium heated to the temperature (20-200 degrees C, preferably 60-150 degrees C) which is suitable for a reaction with a radical polymerization initiator is obtained a monomer (a), (b), and if needed. Such technique is common knowledge in the concerned technical field.

[0031] Amphipatic property is given the polymer obtained by carrying out copolymerization of the ethylene nature unsaturation monomer (b) which has the ethylene nature unsaturation monomer (a) which has the above hydrophilic fractions, and a hydrophobic fraction. In a principal chain, the amphipatic property polymer used by this invention has a hydrophobic fraction for a hydrophilic fraction as a side chain. Therefore, since it will have the side chain in which a solvation is possible in the same molecule towards the bulk aqueous phase from the principal chain to which it sticks on a hydrophobic fine-particles front face strongly in underwater, and a fine-particles front face, decentralization into the aquosity medium of hydrophobic fine particles becomes easy. Moreover, this polymer has a sulfonate at the terminal of a hydrophilic side chain. Since a sulfonic acid and its salt are strong electrolytes underwater, a negative charge strong against a fine-particles cortex is given the side-chain terminal of an amphipatic property polymer in locating such base. The effect of charge repulsive force arises between grain by that, and a remarkable effect arises in flocculation prevention. Consequently, if this polymer is used, hydrophobic fine particles will be distributed good in an aquosity medium.

[0032] In this invention, a microencapsulation is substantially performed similarly with a conventional method except the thing for which the above-mentioned amphipatic property graft polymer is used instead of a hydrophobic fine-particles variance resin, and using neither the surfactant of low molecular weight, nor a hydrophilic variance stabilizer like strong hydrophilic-property resins (for example, polyvinyl alcohol etc.). First, a hydrophobic fine-particles variance paste is prepared by mixing a capsule coat formation monomer with hydrophobic fine particles (heart matter) and an amphipatic property graft polymer. that time.-- the hydrophobic fine-particles 100 weight section -- receiving -- the amphipatic property graft polymer 1 - 50 weight section -- desirable -- 3 - 30 weight section, a capsule coat formation monomer, or the prepolymer 5 - 300 weight section -- optimum-dose addition of 10 - 100 weight section and an oil-soluble initiator (for example, lauryl peroxide), or the polymerization catalyst is carried out preferably

[0033] Subsequently, the paste obtained is distributed in an aquosity medium. It is desirable to distribute a hydrophobic fine-particles variance paste so that it may become 5 - 50% of solid-content concentration about an aquosity medium in that case. In case of variance, a usual disperser and an emulsifier can be used according to the purposes, such as a grain refining.

[0034] The capsule coat forming method is doubled with the property of the matter (here hydrophobic fine particles) used as the heart, or the usage of a synthetic capsule, and can be chosen optionally. The capsule coat forming methods especially desirable although used by this invention are an interfacial polymerization and an in-Situ polymerization method.

[0035] When performing a microencapsulation by the interfacial polymerization, a hydrophobic fine-particles variance paste is first prepared by mixing a capsule coat formation monomer with hydrophobic fine particles and an amphipatic property graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aquosity medium, the cross linking agent of a hydrophilic

property like polyamine or a polyol is dropped. And a capsule coat is made to form by heating to polymerization temperature (generally 20–90 degrees C).

[0036] The chloride of polybasic acid like tetramethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, tolylene diisocyanate, the diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, a polymethylene polyphenyl isocyanate, a poly-isocyanate like isophorone diisocyanate and sebacic-acid chloride, azelaic-acid chloride, adipic-acid chloride, a terephthal acid chloride, and succinic-acid chloride is mentioned to a capsule coat formation monomer desirable although used by the interfacial polymerization.

[0037] When using a poly-isocyanate as a capsule coat formation monomer To a water-soluble cross linking agent, ethylenediamine, the propylene -1, 3-diamine, A tetramethylenediamine, a pentamethylene diamine, a diethylenetriamine, 1, 6-hexamethylenediamine, 1, 5-diamino naphthalene, 1 and 3, polyamine like 5-triamino benzene, Or ethylene glycol, a propylene glycol, a glycerol, a diethylene glycol, A dipropylene glycol, 1, 3-butylene glycol, 1, 6-hexandiol, A polyol like neopentyl glycol, a triethylene glycol, \*\*\*\*\* roll ethane, a trimethylol propane, a pentaerythritol, and a dipentaerythritol can be used. When using polyamine as a water-soluble cross linking agent, the capsule coat of polyurea resin is obtained, and when using a polyol as a water-soluble cross linking agent, the capsule coat of a polyurethane resin is obtained.

[0038] When using an acid chloride as a capsule coat formation monomer, the above-mentioned polyamine can be used for a water-soluble cross linking agent. In this case, the capsule coat of nylon (polyamide resin) is obtained. In this case, especially as reaction temperature conditions, 20–70 degrees C is suitable.

[0039] When performing a microencapsulation by the in-Situ polymerization method, a hydrophobic fine-particles variance paste is prepared by mixing first with the oil-soluble polymerization initiator which uses a capsule coat formation monomer a hydrophobic fine-particles and amphipatic property graft polymer and if needed. Subsequently, the paste obtained is distributed in the aquosity medium which contains a water-soluble polymerization initiator if needed. And a capsule coat is made to form in polymerization temperature (generally 40–90 degrees C) heating or by carrying out a UV irradiation. When using a water-soluble polymerization initiator, the technique of trickling the initiator aqueous solution with reaction temperature is desirable after dace spar \*\*\*\*\* formation. Moreover, in this case, since encapsulation luminous efficacy is raised, well-known technique, such as adding a little surfactant on the concentration conditions below c.m.c. (critical micelle concentration) before a reaction, can be used suitably.

[0040] alpha and beta-ethylene nature unsaturated compound shown below is mentioned to a capsule coat formation monomer desirable although used by the in-Situ polymerization method.

[0041] (I) What has one alpha and beta-ethylene nature unsaturated bond in a molecule : [0042]

1) A carboxyl group inclusion monomer, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic acid, fumaric acid, etc.;

[0043] 2) A hydroxyl inclusion monomer, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxy propylacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxy propyl methacrylate, hydroxy butyl acrylate, hydroxy butyl methacrylate, allyl alcohol, meta-allyl alcohol, etc.;

[0044] 3) Nitrogen-containing alkyl acrylate or methacrylate, for example, dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, etc.;

[0045] 4) A polymerization nature amide, for example, an acrylic-acid amide, methacrylic acid amide, etc.;

[0046] 5) Polymerization nature nitril, for example, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.;

[0047] 6) Alkyl acrylate or methacrylate, for example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.;

[0048] 7) A polymerization nature aromatic compound, for example, styrene, an alpha methyl styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, etc.;

[0049] 8) An alpha olefin, for example, ethylene, propylene, etc.;

[0050] 9) A vinyl compound, for example, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, etc.;

[0051] (II) What has two or more alpha and beta-ethylene nature unsaturated bond in a molecule : [0052] 10) A diene compound, for example, a butadiene, isoprene, etc.;

[0053] 11) the aromatic compound replaced by the polymerization nature unsaturation monocarboxylic-acid ester of polyhydric alcohol, the polymerization nature unsaturated-alcohol ester of polybasic acid, or two or more vinyl groups -- for example Ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene-glycol dimethacrylate, tetraethylene-glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, 1, 4-butanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetrapod methacrylate, Glycerol dimethacrylate, glycerol diacrylate, glycerol ant \*\*\*\*\* dimethacrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane diacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl \*\*\*\*\* acrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane dimethacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane trimethacrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl propane diacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl \*\*\*\*\* acrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl propane dimethacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl propane trimethacrylate, ;, such as a triaryl \*\*\*\*\* rate, triallyl isocyanurate, triallyl trimellitate, diaryl terephthalate, a diallyl phthalate, and a divinylbenzene, and such combination are mentioned.

[0054] As a desirable polymerization initiator, organic azo compound; potassium persulfate like an organic peroxide; azobis cyano valeric acid like a benzoyl peroxide, a t-butyl-1-oxide, lauroyl peroxide, and cumene hydroperoxide, an azobisisobutyronitril, azobis (2, 4-dimethyl) valeronitrile, and azobis (2-amidino propane) hydrochloride, an ammonium persulfate, a sodium persulfate, an inorganic water-soluble radical initiator; redox-system initiator like a hydrogen peroxide, etc. are mentioned, for example.

[0055] The poly-urea forming method of a poly-isocyanate based on a hydrolysis (part amine-izing) reaction in part is mentioned to other capsule coat forming methods which can be used for this invention. First, a hydrophobic fine-particles variance paste is prepared by mixing a kind of poly-[ at least ] isocyanate chosen out of an above-mentioned poly-isocyanate group with hydrophobic fine particles and an amphipatic property graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aquosity medium, it heats at 50-90 degrees C, and a part of isocyanate machine is understood an added water part bywater. A polymerization reaction advances by that and the capsule coat of a poly-urea is formed.

[0056] Moreover, a capsule coat can also be made to form using the self-condensation reaction of a melamine formaldehyde prepolymer. In this case, a melamine formaldehyde prepolymer (a partial butylated melamine resin is in a typical thing by the prepolymer by which a part of methylol machine is etherified by alcohol) is used for a capsule coat formation monomer. First, a hydrophobic fine-particles variance paste is prepared by mixing the melamine resin (that by which 50 - 90% of the methylol machine is etherified by butyl alcohol being desirable.) butyl-ized partially with hydrophobic fine particles and an amphipatic property graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aquosity medium, pH is adjusted in an acescence region (pH 3-6 is desirable) by adding a weak acid like a citric acid. And the capsule coat of the melamine formaldehyde resin based on the self-condensation reaction between methylol machines is formed by heating to a 40-70-degree C temperature requirement preferably.

[0057] If an above-mentioned amphipatic property graft macromolecule is used in an encapsulation of fine particles, the performance of both the adsorptivity to hydrophobic fine particles and the dispersibility to the hyphydrogamy field will fully be demonstrated. Consequently, the stability and resin covering nature at the time of capsule formation improve. Moreover, since it is not necessary to add a hydrophilic variance stabilizer in case a hydrophobic fine-particles variance paste is distributed in an aquosity medium, the capsule coat which is excellent in durability is formed.

[0058]

~~[Example] The following examples explain this invention still in detail. However, this invention is not limited to these. Unless it refuses especially, the "section" which shows loadings is weight criteria.~~

[0059]

~~[The example 1 of manufacture] The ethylene glycol monobutyl ether 105 section was taught~~



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] The following examples explain this invention still in detail. However, this invention is not limited to these. Unless it refuses especially, the "section" which shows loadings is weight criteria.

[0059]

[The example 1 of manufacture] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 105 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the manufacture agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and thermometer of an amphipatic property graft polymer (1). The radical polymerization reaction was performed, having applied the RA-1022 (Nonion anionic macroscopic monomer made from Japanese emulsifier) 222 section, and the styrene-monomer 200 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the 5.2 sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 (t-butyl peroctoate made from \*\*\*\* \*) prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0060] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were 4,300 by GPC measurement.

[0061]

[The example 2 of manufacture] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 111 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the manufacture agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and thermometer of an amphipatic property graft polymer (2). The radical polymerization reaction was performed, having applied the RA-1024 (Nonion anionic macroscopic monomer made from Japanese emulsifier) 267 section, and the styrene-monomer 160 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the six sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 252 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0062] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were 4,000 by GPC measurement.

[0063]

[The example 3 of manufacture] The N.N-dimethylformamide 135 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the manufacture agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and thermometer of an amphipatic property graft polymer (3). The radical polymerization reaction was performed, having applied the RA-1022 of the 133 sections, N [ of TBAS (t-butyl acrylamide sulfonic acid made from Japanese east chemistry) ], and N-dimethylethanolamine saturation object 5 section, and the styrene 260 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the N.N-dimethylformamide solution

(the kaya ester 0 of the 4.2 sections and the N.N-dimethylformamide of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0064] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 7,000.

[0065]

[The example 4 of manufacture] The N.N-dimethylformamide 135 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the manufacture agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and thermometer of an amphipatic property graft polymer (4). The radical polymerization reaction was performed, having applied the Aqualon HS-10 (Nonion anionic macroscopic Dai-Ichi Kogyo Seiyaku monomer) 320 section and the styrene-monomer 80 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the N.N-dimethylformamide solution (the kaya ester 0 of the two sections and the N.N-dimethylformamide of the 260 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0066] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 10,000.

[0067]

[The example 5 of manufacture] The xylene 135 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the manufacture agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and thermometer of an amphipatic property graft polymer (5). The radical polymerization reaction was performed, having applied the \*\*\*\*\* rear soap SE-30N (Nonion anionic macroscopic Asahi Denka Kogyo monomer) 120 section and the styrene-monomer 280 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the xylene solution (the kaya ester 0 of the two sections and the xylene of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0068] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 8,000.

[0069]

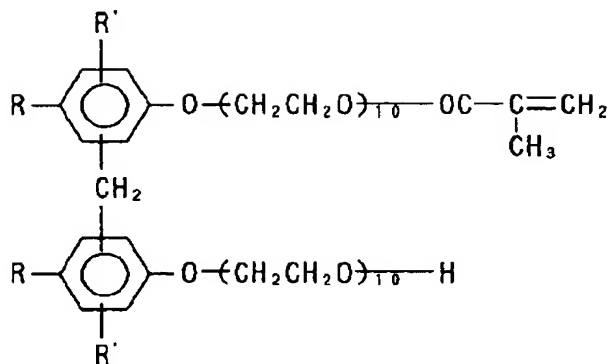
[The example 1 of reference] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 105 section was taught as a solvent the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, the nitrogen introduction spool, and the thermometer. The radical polymerization reaction was performed, having applied the RA-951 (structure expression being shown below in Nonion nature macroscopic monomer; made from Japanese emulsifier) 222 section, and the styrene-monomer 200 section for 3 hours, and dropping and agitating them with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the 5.2 sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately, after heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction. After the above-mentioned monomer and the instillation end of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0070] 50% of solid-content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 4,300.

[0071]

[Formula 6]

RA-951



[0072]

[Example 1] The resin solution 14 section (resin solid-content 7 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process: amphipatic property graft polymer (1) and the (example 1 of manufacture), the powdered stain-proofing-agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section, and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 70 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, charge variance (20 degrees C, 1 hour) was carried out with the table-top-type SG mill. After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0073] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the styrene-monomer 18 section, the DVB-810 (divinylbenzene made from NIPPON STEEL chemistry) 8 section, and initiator \*\*\*\*\* LP (lauroyl peroxide made from \*\*\*\* \*) to the distributed process: variance paste 110 section to an aquosity medium. An aggregate was not formed in case of emulsification variance, and manufacture of a stable dispersing element was possible. The distributed status holding time in the gentle placement status of a manufacture dispersing element reached in 15 hours (elapsed time until sedimentation of fine particles accepts is measured).

[0074] Reaction Process: After having moved the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer and carrying out a temperature up to 85 degrees C, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react for 2 hours.

[0075] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating by the resin was enough performed by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.2 microns.

[0076]

[Example 2] The resin solution 14 section (resin solid-content 7 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process: amphipatic property graft polymer (2) and the (example 2 of manufacture), the inorganic pigment carbon black 70 section, and the N.N-dimethylformamide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object more than the maximum micron using a \*\*\*\*\* gage, the distributed paste which carried out the glass bead the \*\* exception was obtained.

[0077] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the super \*\*\*\*\* L-117-60 (butylated melamine resin made from

Dainippon Ink chemistry) 20 section as a melamine formaldehyde prepolymer to the distributed process:variance paste 110 section to an aqueosity medium. An aggregate was not formed in case of emulsification variance, and manufacture of a stable dispersing element was possible.

[0078] Reaction Process: After having moved the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer and adjusting to pH 3.0 in the citric-acid aqueous solution 10%, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react at 40 degrees C for 3 hours.

[0079] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating was enough performed with the resin by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 0.3 microns.

[0080]

[Example 3] The resin solution 20 section (resin solid 10 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:amphipatic property graft polymer (3) and the (example 3 of manufacture), the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the N.N-dimethylformamide 60 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0081] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the milli \*\*\*\*\* MR-200 (product made from Japanese polyurethane) 10 section as a poly-isocyanate to the distributed process:variance paste 110 section to an aqueosity medium. An aggregate was not formed in case of emulsification variance, and manufacture of a stable dispersing element was possible. The distributed status holding time in the gentle placement status of a manufacture dispersing element reached in 20 hours (elapsed time until sedimentation of fine particles accepts is measured).

[0082] Reaction Process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylenetriamine aqueous-solution 40 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours.

[0083] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating by the resin was enough performed by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.8 microns.

[0084]

[Example 4] the resin solution 14 section (resin solid-content 7 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:amphipatic property graft polymer (4) and the (example 4 of manufacture), and fine particles -- the \*\* stain-proofing-agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section and the N.N-dimethylformamide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour) After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0085] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 600 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the sebacic-acid chloride 15 section to the distributed process:variance paste 110 section to an aqueosity medium. Manufacture of a stable dispersing element was possible, without forming an aggregate in case of emulsification variance.

[0086] Reaction Process: After having moved the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer and carrying out a temperature up to 40 degrees C, the 1 and 6-hexamethylenediamine 10 section was dropped over 0.5 hours, and the target microcapsule dispersing element was obtained by making a pan carry out an interfacial-polymerization reaction for 2 hours.

[0087] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating by the resin was enough performed by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.3 microns.

[0088]

[Example 5] The resin solution 20 section (resin solid-content 10 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:amphipatic property graft polymer (5) and the (example 5 of manufacture), the organic pigment fast yellow G70 section, and the xylene 70 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0089] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the toluene diisocyanate 18 section as a poly-isocyanate to the distributed process:variance paste 110 section to an aquosity medium. An aggregate was not formed in case of emulsification variance, and manufacture of a stable dispersing element was possible.

[0090] Reaction Process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by carrying out an interfacial polymerization at 70 degrees C for 5 hours.

[0091] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating by the resin was enough performed by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 2.1 microns.

[0092]

[Example 6] The resin solution 20 section (resin solid-content 10 section) of a hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:amphipatic property graft polymer (5) and the (example 5 of manufacture), the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the xylene 60 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0093] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the hexamethylene di-isocyanate 10 section as a poly-isocyanate to the distributed process:variance paste 110 section to an aquosity medium. An aggregate was not formed in case of emulsification variance, and manufacture of a stable dispersing element was possible.

[0094] Reaction Process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylene-glycol 10 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours.

[0095] The distributed stability in a reaction was good and the aggregate at the time of a

polymerization was less than 3% of a preparation solid content. Moreover, it checked that the fine-particles surface coating by the resin was enough performed by observing the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 2.0 microns.

[0096]

[The example 1 of a comparison] The conventional-method hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:\*\*\*\*\* 350 (rosin denaturation phenol resin made from Arakawa chemistry) 10 section, the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the xylene 60 section which are used together with a fine-particles variance resin and an emulsification dispersant were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0097] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding \*\*\*\*\* 3299 (polyethylene-glycol distearate by Nonion nature surfactant; Kao Corp.), and the ion-exchange-water 500 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the milli \*\*\*\*\* MR-200 (product made from Japanese polyurethane) 10 section as a poly-isocyanate to the distributed process:variance paste 110 section to an aquosity medium. Forming an aggregate a little in case of emulsification variance accepted, and the distributed stability in the gentle placement status of a manufacture dispersing element is low, and, 30 minutes after, separation sedimentation of fine particles accepted.

[0098] Reaction Process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylenetriamine aqueous-solution 40 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours. The distributed stability in a reaction was low and the aggregate at the time of a polymerization was less than 20% of a preparation solid content. Moreover, it was not enough as the fine-particles surface coating by the resin to observe the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 5.7 microns.

[0099]

[The example 2 of a comparison] The 20% xylene solution 100 section of conventional-method hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:JSR Butyl 065 (Japan Synthetic Rubber isobutylene-isoprene copolymerization resin) which uses together a fine-particles variance resin and an emulsification dispersant, and the powdered stain-proofing-agent 2-viridin thiol-1-oxide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object a maximum of 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0100] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the polyvinyl alcohol aqueous-solution 10 section and the ion-exchange-water 500 section 10%, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the toluene diisocyanate 18 section to the distributed process:variance paste 110 section to an aquosity medium. Forming an aggregate a little in case of emulsification variance accepted, and the distributed stability in the gentle placement status of a manufacture dispersing element is low, and, 60 minutes after, separation sedimentation of fine particles accepted.

[0101] Reaction Process: After having moved the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer and carrying out a temperature up to 70 degrees C, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react for 2 hours. The distributed stability in a reaction was low and the aggregate at

the time of a polymerization was less than 25% of a preparation solid content. Moreover, it was not enough as the fine-particles surface coating by the resin to observe the capsule after manufacture with a light microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 8.2 microns.

[0102]

[The example 3 of a comparison] When a Nonion nature graft polymer is used for a dispersant, after mixing the resin solution 14 section (resin solid-content 7 section) of the example 1 of hydrophobic fine-particles variance paste manufacture process:reference, the powdered stain-proofing-agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section, and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 70 section and adding the glass bead of the optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After the distributed end, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns or more using a \*\*\*\*\* gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0103] Emulsification variance was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section, after turntable formula agitator pen sir PS-501 (product made from the Hanwa-ized \*\* machine) used and kneaded the styrene-monomer 18 section, the DVB-810(divinylbenzene made from NIPPON STEEL chemistry) 8 section, and initiator \*\*\*\*\* LP (product made from lauroyl peroxide-ized medicine \*\*\*\*\* ) to the distributed process:variance paste 110 section to an aquosity medium.

[0104] In case of emulsification variance, the aggregate arose so much, the distributed stability the gentle placement status of a manufacture dispersing element is low, and, 5 minutes after, separation sedimentation of fine particles accepted.

[0105] Reaction Process: Although reacted to the schedule which moves a dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with the agitator, the reflux condenser, and the thermometer, adds the diethylene-glycol 10 section 10%, and carries out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours, since all reaction solid contents condensed in 0.5 hours after reaction start, the reaction was interrupted on the way.

[0106]

[Example 7] The shelf life of coating and durability which carried out distributed combination of the freeze-drying article 10 section of the encapsulation pigment of the examples 1-6 and the examples 1-2 of a comparison, an encapsulation solid-state stain proofing agent, or an antifungal agent were evaluated to the evaluation acrylic-styrene resin emulsion (50% of solid contents) 100 section of coating which blended the microencapsulation fine-particles-like additive prepared in the example and the example of a comparison. A result is shown in the following table 1.

[0107] Appraisal-method Shelf-life: It was left in 20 degree C and the term until sediment arises was measured.

: [ Waterproof ] The paint film which coating which is the emulsion of 50% of solid contents was applied [ paint film ] on the glass plate by the applicator of 25 mills, and dried it.(40 degree-C one day) was contacted in water in the shape of a spot, was left for 15 minutes, and carried out visual evaluation.

[0108]

[Table 1]

	貯蔵安定性	耐水性
実施例 1	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例 2	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例 3	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例 4	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例 5	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例 6	3ヶ月異常なし	変化なし
比較例 1	18日で沈降物確認	白化(一部溶解)
比較例 2	25日で沈降物確認	白化

---

[Translation done.]